

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

<p>86498V/50      <u>E36 J01</u>      OSAS 29.12.70          OSAKA SODA CO LTD      *J7 4043-197          29.12.70-1A-124108 (19.11.74) 801d-53/02          Removal of mercury from alkali electrolysis cell gas - by contact with supported iodide absorbent contg no free iodine</p> <p>Hg is removed from a gaseous mixt. by contacting the gas with a supported absorbent comprising 2-25 wt.%, w.r.t. carrier, of an iodide of Li, Na, K, Ca, Mg, Zn, Al, Fe, Ni or Co or a cpd. of formula <math>R_4NI</math> (where R is H or 1-4C alkyl) contg. no free <math>I_2</math>, and 0.1-5 wt.%, w.r.t. carrier, of <math>\geq 1</math> inorg. reducing agent.</p> <p><u>USE</u>          Purifying <math>H_2</math> from brine electrolysis cells prior to use in the reduction of organic cpds.</p> <p><u>DETAILS</u>          The reducing agent used is, e.g., a hydrazinium salt, hydroxyl-ammonium salt, phosphorous acid or its salts, or stannous cpds. The carrier is e.g. carbon, a zeolite or silica gel.</p> <p><u>EXAMPLE</u>          On passing a gas contg. 1000-4000 <math>\mu g/m^3</math> Hg into a packed layer at LHSV 200-4000, the amt. of Hg present in the prod. gas was <math>&lt; 10 \mu g/m^3</math>.</p>	<p>E10-A22, E31-A, E31-B.</p> <p>3      181</p> <p>86498V</p>
--	---

JP 349043197 A  
NOV 1974

NOV

1974

特許庁

①特許出願公告

B 01 d 53/04  
B 01 d 53/3413(7) B 62  
13(7) A 11

特許公報

昭49-43197

④公告 昭和49年(1974)11月19日

発明の数 1

(全3頁)

JAPAN  
GROUP...  
CLASS. 5.5  
RECORDED

1

## ④ガス中の水銀除去方法

- ①特 願 昭45-124108  
②出 願 昭45(1970)12月29日  
③発明者 横田範之  
芦屋市平田町3の3  
同 徳田晋吾  
西宮市北口町19の9  
同 伊藤嘉郎  
尼崎市元浜町2の81  
同 高富広志  
大阪市西淀川区大和田東3の10  
④出 願 人 大阪曹達株式会社  
大阪市西区江戸堀1の53  
⑤代 理 人 弁理士 門多透  
(公害防止関連技術)

## 発明の詳細な説明

本発明はガス中に含まれる微量の水銀を除去する方法に関する。

例えば水銀法アルカリ塩電解で得られる水素ガス中には水銀を含み、これは微量でも有機化合物の接触還元等に水素を使用する際、触媒毒となるため、あらかじめ実質的に除去しておくことが要求される。このような場合、水銀の除去方法としては水素を液体アンモニアの真空蒸発により-40℃に冷却してある堅型の管型冷却器に送り冷却し、水銀を微粒子に凝縮して除く深冷凝縮法、或いは水銀蒸気を含むガスを3~5 kg/cm<sup>2</sup>の圧力の下に-30℃以下に冷却して除去する方法があるが、いずれも気体冷却のため膨大な冷凍設備を必要とする。

さらにモレキュラーシーブ又は活性炭により選択的に吸着させる方法、あるいは水銀を含むガスを活性炭または酸化アルミニウム上で硫化水銀と硫黄の混合物と接触せしめる方法があるが、前者は比較的能率の悪い欠点があり又後者は微量な水

2

銀分が完全には吸着されない欠点がある。

又化学的方法として塩素水と水銀含有水素ガスを接触させて、水銀塩化物として除去する方法が知られているが操作時の調節が難しく余分の塩素によりガスを再汚染する欠点がある。

又オゾン処理による除去方法も考案されているが後処理の静電分離、又は機械的ろ過に難点がある。さらにヨウ素を活性炭に吸着せしめた担体で除去方法があるが、ヨウ素が逸散する為に連続使用の点に難点があつた。

本発明者らは以上の問題点を解決するために検討をかされた結果、水銀との反応性に富んだ遊離ヨウ素を含有しないヨウ素化合物および還元剤を利用してきわめて効果的にガス中の水銀を除去することに成功したものである。すなわち本発明はガス中の水銀を除去するに当り遊離ヨウ素を含有しないリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、ニッケル、コバルトより選ばれた金属ヨウ化物、あるいは一般式  $R_nNI$  (但しRはHまたは  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基) で示される化合物を炭素系担体、ゼオライト、シリカゲルのいづれかに吸着させた吸着剤担体に無機還元剤を1種または2種以上共存せしめて水銀を含むガスを接触させることを特徴とするガス中の水銀除去方法である。

このようなヨウ素化合物としてはヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化鉄、ヨウ化ニッケル、ヨウ化コバルト、ヨウ化テトラエチルアンモニウムなどが挙げられる。また共存させる無機還元剤としてはヒドラジニウム塩、ヒドロキシルアンモニウム塩、亜リン酸及びその塩、チオ硫酸、次亜硫酸、亜硫酸及びその塩、第1錫化合物などが挙げられる。

また本発明に用いられる吸着剤担体の粒度は約6~100メッシュが適当である。

3

本発明方法を実施するためにはあらかじめ該ヨウ素化合物を水に溶解させて、吸着剤担体の充填層に流下させることにより充分担体表面にヨウ素化合物を吸着せしめるか、あるいは該ヨウ素化合物を溶解させたアルコール溶媒に吸着剤担体に加えて充分接触攪拌後、アルコールを逸散せしめて担体表面にヨウ素化合物を吸着せしめる。さらに無機還元剤を共存させるために、その水溶液を同様にして担体表面に吸着させた後水銀を含むガスを通ずればよい。本発明方法は水素以外のガス、たとえば空気、窒素、塩酸ガスなどにも適用しうるものである。またガスの種類によつて耐用性が劣化を来したり、あるいはガス中の水銀の形態は通常水銀蒸気であるがガスの種類によつてそのごく一部が酸化水銀のごとき水銀化合物になつてい

ることもあり、本発明法のごとく還元剤を共存せしめることにより効果的に水銀を除去しうるものである。

なおヨウ素化合物の吸着量はヨウ素分として吸着剤担体の重量の2~25重量%程度、無機還元剤の吸着量は担体重量の0.1~5重量%程度が適当である。

このようにして水銀含量約1000~40000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ( $\mu\text{g}$ は $\text{mg}$ の1000分の1)のガスを空間速度200~4000  $1/\text{Hr}$ で充填層に流通せしめると、排ガス中の水銀は10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下に減少する。

ガス中におけるヨウ素化合物と水銀との反応機構は明らかではないが、最終的には吸着もしくは担持せしめたヨウ素化合物が水銀と反応してこれを捕捉するものと思われる。

又還元剤を共存させることによる反応機構は明らかではないが最終的には担体に存在するヨウ素化合物が水銀と反応してこれを捕捉すると同時に共存せしめた還元剤により耐用性がよくなりさら

4

に酸化水銀の如き水銀化合物も還元されてより効果的に水銀を除去しうるものと思われる。

なお還元剤としては種々知られているが本発明方法に用いられる還元剤はこれらのうちで特に還元力にとみ、又耐用性を助長することが大で、実用化に適しているものである。

#### 参考例 1

6~20メツシユの活性炭40gを内径20%のガラス管に充填し水銀含量12000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の水素ガスを空間速度1500  $1/\text{Hr}$ で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は1時間後で150  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、20時間後で3200  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、90時間後で11700  $\mu\text{g}/\text{ml}$ であつた。

#### 参考例 2

20~30メツシユのゼオライト30gを内径20%のガラス管に充填し水銀含量9700  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の水素ガスを空間速度1000  $1/\text{Hr}$ で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は1時間後で9600  $\mu\text{g}/\text{ml}$ であつた。

#### 実施例 1

10~40メツシユの活性炭40gを内径20%のガラス管に充填しあらかじめヨウ化ナトリウム10gを溶解しているエタノール150mlを流下せしめて担体に充分吸着せしめたのち風乾し、溶媒を充分除去する。さらに硫酸第一錫2gを含む水溶液50mlを流下せしめて硫酸第一錫を共存せしめた後、水銀含量250  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の塩酸ガスを空間速度1500  $1/\text{Hr}$ で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、90時間後で3  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、250時間後で5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、500時間後で9  $\mu\text{g}/\text{ml}$ であつた。

#### 実施例 2~4

実施例1と同様の方法でヨウ素化合物、担体および還元剤の種類をかえた実験結果を下表に示す。

実施例	ヨウ素化合物	溶媒	担 体			還 元 剤		対 象 ガ ス		ガ ス 中 の 水 銀 濃 度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
										入 口	出 口		
			種類	重量	ヨウ素化合物吸着量	種 類	共存量	種類	流量・空間速度		10時間後	250時間後	500時間後
1.				g	重量%		重量%		1/Hr				
2.	ヨウ化亜鉛	水	活性炭	40	約 4.5	塩化第一錫	約 2.0	H <sub>2</sub>	1500	14600	2	4	9
3.	ヨウ化アルミニウム	水	活性炭	40	約 10.0	硫酸ヒドロキシアルミン + 硫酸第一錫	約 2.0	H <sub>2</sub>	1500	15000	3	4	10
4.	ヨウ化テトラエチルアンモニウム	水	ゼオライト	50	約 5.5	硫酸ヒドロキシ	約 1.5	H <sub>2</sub>	600	9700	4	5	10

## ⑤特許請求の範囲

- 1 ガス中の水銀を除去するにあたり遊離ヨウ素を含有しないリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、
- 5 鉄、ニッケル、コバルトより選ばれた金属ヨウ化物、あるいは一般式  $R_x\text{NI}$  (但し R は H または  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基) で示される化合物を炭素系担体、ゼオライト、シリカゲルのいずれかに吸着させた吸着剤担体に無機還元剤を 1 種または 2
- 10 種以上共存せしめて、水銀を含むガスを接触させることを特徴とするガス中の水銀除去方法。

## ⑥引用文献

- 15 特 公 昭47-44155  
米国特許 3194629